

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Citronensäure und Aconitsäure, von E. Klimenko und Buchstab (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1], 96—99). Zur Entscheidung der Frage nach der Zusammensetzung der durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Citronensäure entstehenden Chloride behandelten die Verfasser 1 Th. Citronensäure mit 3 Th. Phosphorpentachlorid in der Kälte, trennten das krystallinische Einwirkungsproduct von dem flüssigen und führten jedes derselben durch Behandeln mit Alkohol in den Ester über. Das krystallinische Chlorid lieferte als Hauptproduct Citronensäuretriäthylester; das flüssige Chlorid lieferte denselben Ester, doch stärker verunreinigt durch Aconitsäuretriäthylester. Hieraus lässt sich schliessen, dass das feste Chlorid das Trichlorid $C_6H_5O_4Cl_3$ ist. Geht die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Citronensäure unter Wärmezufuhr vor sich, so entsteht hauptsächlich das flüssige Product. Aconitsäure lieferte, derselben Behandlung unterworfen, Aconitsäuretriäthylester; mithin erzeugt Phosphorpentachlorid das Trichlorid $C_6H_3O_3Cl_3$.

Grosset.

Zur Kenntniss der Paracrylsäure und Hydracrylsäure, von E. Klimenko (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1], 100—102). Paracrylsäure lässt sich bequem darstellen durch Abdampfen von Hydracrylsäure mit etwas Salzsäure. Die Paracrylsäure, $C_3H_4O_2$, liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Brom β -Brompropionsäure; beim Erhitzen mit Wasser geht sie wieder in Hydracrylsäure über. Hydracrylsäure liefert mit Phosphorpentachlorid ein öliges Chlorid, das durch Behandeln mit Alkohol in β -Chlorpropionsäureäthylester übergeht.

Grosset.

Dilactylsäure, von S. Tanatar und Ch. Tschelebijew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1], 107—110). Erhitzt man milchsaures Calcium allmählich auf 180° , so geht dasselbe in dilactylsaurer Calcium über, aus welchem durch Zersetzen mit Oxalsäure die freie Dilactylsäure, $C_6H_{10}O_5$, erhalten wird. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in ziemlich grossen, monoklinen, abgestumpften Prismen, die bei 105 — 107° schmelzen. Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Aether, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol; von Jodwasserstoffsäure wird sie bei 150° nicht angegriffen. Von Salzen wurden analysirt das saure Kaliumsalz, $K.C_6H_9O_5$, das Silber-, das Calcium- und das Zinksalz; die beiden letzteren sind amorph. Der ölige Dimethylester siedet bei 260° .

Grosset.

Ueber das Hexylenbromid aus Diallyl, von N. Demjanow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1], 117—118). Sättigt man Diallyl unter Kühlung mit Bromwasserstoffgas, so entstehen zwei Hexylenbromide, von denen das eine flüssig, das andere fest ist; das flüssige siedet unter Zersetzung bei 212—220°. Das feste Hexylenbromid, welchem Demjanow die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ zuschreibt, ist in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in mehrere Centimeter langen rhombischen Blättchen, die bei 38—39° schmelzen und bei 210° fast unzersetzt sieden.

Grosset.

Ueber Alkyl-*o*-phenyldiamine und daraus hervorgehende Verbindungen, von A. Hempel (*Journ. f. prakt. Chem.* 41, 161—178). Die Arbeit handelt von der Ueberführung des *o*-Amidophenylhydrazins

in α -Phentriazin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{N}=\text{CH} \\ | \quad \parallel \\ \text{N}-\text{N} \end{matrix}$. Zur Erreichung dieses Zweckes

wurden die folgenden Umsetzungen vorgenommen. Das durch Erhitzen von *o*-Nitrophenoläthyläther mit alkoholischem Aethylamin im Rohr erhaltene *o*-Nitroäthylanilin, ein rothes, nicht unzersetzt destillirbares Oel, wurde in concentrirter salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit versetzt und so in *o*-Nitro-nitrosoäthylanilin, Schmp. 30°, übergeführt. Saure Reductionsmittel verwandeln diese Verbindung und die entsprechende bei 36° schmelzende Methylverbindung nicht in Hydrazine, sondern in Alkyl-*o*-phenyldiamine; alkoholisches Schwefelammonium aber reducirt zu *o*-Amidophenyläthylhydrazin bezw. *o*-Amidophenylmethylhydrazin, beides gefärbte, leicht verharrende Oele. Ihre in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Acetylchlorid hergestellten Acetverbindungen sind krystallisirte, bei 87—91°, bezw. 129—131° schmelzende Körper. Mengt man das höher schmelzende Acet-*o*-amidophenylmethylhydrazin mit Phosphorsäureanhydrid, lässt das Gemenge einige Tage im Exsiccator stehen, löst in Wasser, neutralisirt mit Soda und extrahirt mit Aether, so erhält man das α -Phentriazin in Form gelber Krystalle, identisch mit dem von Bischler (*diese Berichte* XXII, 2806) beschriebenen Körper. Das Phosphorsäureanhydrid hat also Wasser und Methyl abgespalten. — Behandelt man das *o*-Amidophenylmethylhydrazin in verdünnt salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, neutralisirt mit Soda und extrahirt mit Aether, so erhält man α -Methylphentetrazin,

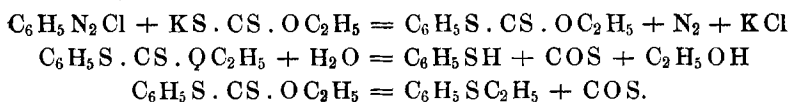
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{NH}-\text{N} \\ | \quad \parallel \\ \text{N}(\text{CH}_3)-\text{N} \end{matrix}$, Schmp. 62°. — Behandelt man Alkyl-*o*-phenylen-

diamine in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, so erhält man Alkylazimidobenzole (vergl. *diese Berichte* XIX, 1758 und XX, 2999), behandelt man aber ihre in ätherischer Lösung hergestellten Acetver-

bindungen mit salpetriger Säure, so entstehen nicht die erwarteten Nitroso-acetalkyl-*o*-phenylendiamine. Aethenyläthyl-*o*-phenylendiamin, Schmp. 179—180°, wurde auf viererlei Art erhalten: durch Versetzen von Aethyl-*o*-phenylendiamin mit Acetanhydrid; durch Versetzen der ätherischen Lösung mit Acetylchlorid; durch Reduction des durch Einwirkung von Acetylchlorid auf *o*-Nitroäthylanilin entstehenden Acetylderivates mit Zinn und Salzsäure; durch Behandlung von Acet-*o*-amidophenylmethylhydrazin mit Phosphorsäureanhydrid in der Wärme.

Schotten.

Eine neue Methode zur Darstellung aromatischer Mercaptane, von R. Leuckart (*Journ. f. prakt. Chem.* 41, 179—224). Bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf dithiokohlensaure Salze, d. h. auf Xanthogenate in wässriger Lösung bilden sich aromatische Xanthogensäureester, welche beim Erhitzen mit Alkalien leicht zu Thiophenolen verseift werden, während sie beim Erhitzen für sich in Alkyläther der Thiophenole übergeführt werden. Die Umsetzungen vollziehen sich gemäss den folgenden Gleichungen:



Es wurden nun vom Verfasser in Gemeinschaft mit einer Anzahl von Mitarbeitern die nachstehenden Verbindungen in die ihnen entsprechenden Thiophenole, bezw. Disulfide übergeführt:

1. Anilin, die Toluidine und Xylidin in Phenylmercaptan und die homologen aromatischen Mercaptane.
2. *o*- und *p*-Amidophenol in Monothiobrenzcatechin, bezw. Monothiohydrochinon.
3. *m*- und *p*-Nitroanilin in *m*- und *p*-Nitrothiophenol.
4. Monoacetyl-*p*-phenylendiamin in Acetamido-*p*-thiophenol und *p*-Amidothiophenol. Wird das dem *p*-Amidothiophenol entsprechende *p*-Amidophenyldisulfid diazotirt und nochmals mit xanthogensaurem Kali behandelt, so entsteht das Dithiohydrochinon.
5. Dimethyl-*p*-phenylendiamin in Dimethyl-*p*-amidothiophenol.
6. Amidoazobenzol in Azobenzoldisulfid.
7. Benzidin und *o*-Tolidin in Diphenyldisulfhydrat, bezw. *o*-Ditolyldisulfhydrat.
8. α - und β -Naphthylamin in α - und β -Naphtylsulphydrat; Naphthionsäure in Dinaphtyldisulfosäuredisulfid; β -Naphthylamin- β -sulfosäure in β -Thionaphtolsulfosäure.

In den meisten Fällen wurden die bei den oben angegebenen Reactionen entstehenden Xanthogensäureester isolirt; ferner wurden

auch die den Mercaptanen entsprechenden aromatischen Disulfide dargestellt. Die Umsetzung der Diazoverbindungen verläuft in den meisten Fällen am glattesten bei einer Temperatur von etwa 70° , da die bei niedrigerer Temperatur vermuthlich zunächst entstehenden, nicht isolirbaren Xanthogen-Diazokörper sehr leicht bei einer Temperatursteigerung sich explosionsartig zersetzen, während bei mittlerer Temperatur der Zerfall der nur vorübergehend sich bildenden Diazokörper in Stickstoff und Xanthogensäureester in glatter Weise vor sich geht. Vergl. auch das D.-R.-Patent des Verfassers *diese Berichte* XXI, Ref. 915).

Schotten.

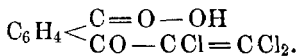
Ueber einige Synthesen mittels Phenylcyanats, von R. Leuckart (*Journ. f. pr. Chem.* 41, 301—329). Die in vorläufigen Mittheilungen (*diese Berichte* XVIII, 873 und 2338) bereits erläuterte Reaction zwischen Phenylcyanat einerseits und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenoläthern, Phenolen, Aminen und Amidophenolen andererseits wird in der vorliegenden Abhandlung eingehend behandelt. Die Einwirkung des Phenylcyanats wurde ausgedehnt auf Benzol, Toluol, die drei Xylole, Mesitylen, Pseudocumol, Diphenyl, Naphtalin; Anisol, Phenetol, *o*- und *p*-Kresolmethyläther, Thymolmethyläther, α - und β -Naphtolmethyläther; *o*- und *p*-Kresol, Thymol, α - und β -Naphtol; *m*- und *p*-Nitroanilin, *m*-Nitro-*p*-toluidin, Toluylendiamin, *o*-Amidophenol, Acetyl-*o*-Amidophenol, Oxyptalanil.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Jodoform, Methyljodid und Jod auf Natriumisobutylat, von A. Gorboff und A. Kessler (*Journ. f. pr. Chem.* 41, 224—265). Bei der Einwirkung von Jodoform auf Natriumisobutylat in Isobutylalkohollösung bilden sich: Ameisensäure, Isobuttersäure, Dimethylacrylsäure, α -Isobutyloxyisobuttersäure, Octolacton $C_8H_{14}O_2$; Methylisobutyloxyd $CH_3 \cdot O \cdot C_4H_9$, Diisobutylmethylenäther, α -Isobutyloxyisobutyraldehydalkoholat. Von diesen Reactionsproducten verdanken ihre Entstehung dem Jodoform als solchem die Ameisensäure, Dimethylacrylsäure, der Methylisobutyl- und Methylendiisobutyläther, während bei der Bildung der übrigen die Kohlenstoffgruppe des Jodoforms augenscheinlich keinen Antheil genommen hat, da dieselben eine dem Isobutylalkohol gleiche oder multiple Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten. Der Isobutylorthoameisensäureäther, den man als Product der Umsetzung von Jodoform und Isobutylat erwarten sollte, wurde niemals gefunden; vielmehr findet Reduction des Jodoforms zu Methylenjodid und Methyljodid statt, während andererseits Isobutylalkohol zu Aldehyd oxydirt wird, welcher letztere zur Bildung von Isobuttersäure, Octolacton und α -Isobutoxyisobutyraldehydalkoholat, $C_{12}H_{26}O_3 = (CH_3)_2C(O \cdot C_4H_9)CH \cdot OH \cdot O \cdot C_4H_9$, Veranlassung giebt. Die letzteren drei Körper ent-

stehen auch bei der Einwirkung von freiem Jod auf Isobutylat in isobutylalkoholischer Lösung. Bezüglich der Erklärung der Entstehung der Dimethylacrylsäure sei auf das Original verwiesen. Bei der Einwirkung des Methylenjodids auf Isobutylat entsteht Methylisobutyläther, Methylendiisobutyläther, ein höher siedendes nicht aufgeklärtes Product, Isobuttersäure und Octolacton. Schotten.

Ueber Dichlor- α -naphtochinondichlorid, von A. Claus (*Journ. f. pr. Chem.* 41, 285—291). Die Auffassung von Zincke und Coaksey (*Lieb. Ann.* 255, 356), dass der oben genannte, zuerst von Claus (*diese Berichte* XIX, 1142) dargestellte Körper als Tetrachlor- α -diketohydronaphtalin anzusprechen sei und in nächster Beziehung zum Hexachlorketon stehe, hält der Verfasser nicht für berechtigt, da es bisher nicht gelungen ist, das Hexachlorketon in jenen Körper überzuführen; er fasst vielmehr den Körper als nach Art der Hydrochinone constituirt auf mit zwei paraständigen, unter sich verbundenen Gruppen COCl und die Ueberführung in Trichloracryl-*o*-benzoësäure erklärt er zwanglos in folgender Weise: Indem durch die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge die eine Chlorochinongruppe (COCl) unter Bildung von Chlorkalium in Carboxyl übergeführt wird, muss dieses Kohlenstoffatom seine Bindung einerseits mit dem andern Chlorochinonkohlenstoff, andererseits mit dem ihm benachbart stehenden, mit einem Chloratom verbundenen Kohlenstoff lösen. Den beiden in Folge dessen frei gewordenen Valenzen wird nur in der Weise Genüge geleistet, dass die Gruppe COCl in CO übergeht, während ihr Chloratom die frei gewordene Valenz des mit einem Chloratom schon verbundenen Kohlenstoffs sättigt und so die Gruppe CCl₂ bildet,



Schotten.

Zur Kenntniss der räumlichen Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Verbindungen, von C. Willgerodt (*Journ. f. pr. Chem.* 41, 291—300). Bezugnehmend auf eine Aeusserung von Hantzsch und Werner (*diese Berichte* XXIII, 11), dass sich alle bisherigen Betrachtungen über räumliche Isomerie auf das Kohlenstoffatom beschränkt hätten, macht der Verfasser geltend, dass er die van't Hoff-Wislicenus'sche Hypothese bereits im Jahr 1888 (*diese Berichte* XXI, Ref. 571) auf die Stickstoffverbindungen ausgedehnt habe, und erörtert dann an der Hand von Figuren den Gegenstand eingehender. Schotten.

Zur Kenntniss des Pyridins und seiner Beziehungen zum Chinolin, Isochinolin und den Alkaloiden, von A. Edinger (*Journ. f. pr. Chem.* 41, 341—359). Bei der Zersetzung des Pyridinbenzyl-

chlorids mit feuchtem Silberoxyd in der Kälte entsteht eine quartäre hydroxylirte Base, welche ein kohlensaures Salz bildet, deren salzsaures Salz durch Ammoniak nicht angegriffen wird und deren krystallwasserfreies Platindoppelsalz (Schmp. 220°) mit dem gleichfalls aus wässriger Lösung gefällten Platinsalz des Pyridinbenzylchlorids identisch ist. Bei der Zersetzung des Pyridinbenzylchlorids mit kalter Kali- oder Natronlauge entsteht eine von jener verschiedene Base. Sie bildet ein anderes Platinsalz, kein kohlensaures Salz und ihr Chlorhydrat wird von Ammoniak zerlegt. Gegen Silberoxyd und Alkalien verhält sich also das Pyridinbenzylchlorid, wie die Halogenalkylverbindungen der Alkaloide (Chinaalkaloide, Papaverin, Narceïn) und des Isochinolins und anders, als diejenigen des Chinolins, und es muss danach wohl der im Chinolin enthaltene sogenannte Pyridinkern andere innere Bindungen aufweisen, als das freie jetzt bekannte Pyridin.

Schotten.

Ueber Nitro- und Chlorderivate des β -Methyl- δ -oxychinazolins, von H. Dehoff [vorläufige Mittheilung] (*Journ. f. prakt. Chem.* 41, 368). Beim Eintragen des Anhydro-acetyl-*o*-amidobenzamids (*diese Berichte* XVIII, Ref. 190) in rauchende Salpetersäure entsteht ein Mononitroderivat mit den Eigenschaften einer Säure beim Erhitzen des Anhydrids mit Chlorphosphor auf 170° entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_9H_4Cl_4N_2$, Schmp. $124-125^{\circ}$, welcher von Aetzkali in einen bei $206-207^{\circ}$ schmelzenden Körper der Formel $C_9H_5Cl_3N_2O$ übergeführt wird.

Schotten.

Ueber Phenetolphtaloylsäure, von E. Grande (*Gazz. chim.* XX, 124—127). Nach der Friedel-Crafts'schen Reaction erhält man das Homologe der bereits von Nourrisan (*diese Berichte* XX, 2103) dargestellten Anisylphtaloylsäuren durch Erwärmen von 75 g Phenetol mit 30 g Phtalsäureanhydrid und 45 g Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade. Die Reinigung des Reactionsproductes ist der von Nourrisan angewandten ganz ähnlich. Aus siedendem Toluol erhält man die Phenetolphtaloylsäure, $C_6H_4(COC_6H_4OC_2H_5)CO_2H$, rein, vom Schmp. $135-136^{\circ}$. Dieselbe schmilzt beim Kochen unter Wasser, ist darin sehr wenig löslich, löst sich aber sehr reichlich in warmem Alkohol, ebenso in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Das Kaliumsalz ist in Wasser äusserst löslich, krystallisirt aber aus Alkohol. Das Calciumsalz ist in Wasser und Alkohol ausserordentlich löslich. Das Baryumsalz, $(C_{16}H_{13}O_4)_2Ba + 5H_2O$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln, die bei $120-130^{\circ}$ ihr Krystallwasser verlieren. Das Silbersalz bildet schwerlösliche, lichtbeständige Krystalle. Die Salze von Quecksilber, Kupfer, Eisen und Blei sind krystallinische Niederschläge.

Foerster.

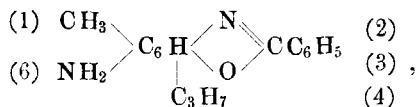
Ueber Monomethylresorcinphtaloylsäure, von E. Quenda (*Gazz. chim.* XX, 127—132). Werden 12 g Phtalsäureanhydrid mit 24 g Dimethylresorcinsäure und 16 g Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade erwärmt und das Reactionsproduct behufs Reindarstellung der entstandenen Säure so behandelt, wie es in analogen Fällen geschehen (vergl. das vorhergehende Referat), so erhält man 3 g Monomethylresorcinphtaloylsäure. Die zweite Methylgruppe des Dimethylresorcins wird im Laufe der Reaction als Chlormethyl abgespalten. Die Säure schmilzt bei 164—165° und bildet sehr leichte Schüppchen, die sich wenig in Wasser und kaltem Toluol, leicht in heissem Toluol und in Aether lösen. In den Lösungen von Kupfer, Quecksilber, Blei, Eisen und Silber werden durch die Säure — in den beiden ersten Fällen krystallinische — Niederschläge erzeugt. Das Silbersalz zersetzt sich am Lichte. Das Baryumsalz krystallisirt in glänzenden Blättchen.

Foerster.

Ueber die ammoniakalische Gährung der Harnsäure, von F. und L. Sestini (*Gazz. chim.* XX, 133—139). Die sonst so beständige Harnsäure erleidet unter dem Einfluss kleiner Mengen fauligen Harns rasche Zersetzung, indem sie durch die im fauligen Harn vorkommenden Mikroorganismen (besonders *Bacillus ureae*, daneben *Bacillus fluorescens*) vergohren wird. Die Gährung verläuft glatt bei Gegenwart von Luft und bei 25° oder etwas darüber. Lässt man den Gährungsprocess noch etwas über den Augenblick des Verschwindens der Harnsäurereaction hinaus (14—17 Tage bei 4—6 g Harnsäure) andauern, so erhält man als einzige Reactionsproducte Kohlensäure, welche sich grossentheils der durch die Gährungsflüssigkeit hindurchgesaugten Luft beimischt, und Ammoniak, welches als kohlen-saures Ammoniak in der Lösung bleibt. Bei einem quantitativen Versuche (A) wurde sehr angenähert die gesammte Stickstoffmenge der Harnsäure als Ammoniak wiedergefunden. Wurde aber die Gährung unterbrochen, als noch Spuren von Harnsäure vorhanden waren, so konnten in einem Falle (B) etwas über die Hälfte, in einem anderen (C) $\frac{12}{17}$ des Stickstoffs der Harnsäure als Ammoniak überdestillirt werden, während der Rest in der Flüssigkeit verblieb. Von der letzteren konnte im Falle (C) und einer Reihe anderer Versuche nachgewiesen werden, dass sie beträchtliche Mengen von Harnstoff enthielt, welcher somit unter den genannten Versuchsbedingungen den Uebergang der Harnsäure in Ammoniak vermittelt. Aus dem Umstande, dass bei unterbrochener Gährung das vollkommene Uebertreiben des Ammoniaks eine mehrfache Destillation nöthig macht, schliessen die Verfasser, dass wohl neben kohlen-saurem Ammonium auch carbaminsaures Ammonium vorhanden ist, das erst durch Wasser zersetzt wird.

Foerster.

Ueber die Constitution der Derivate des Thymols und des Carvacrols [IV. Mittheilung], von G. Mazzara (*Gazz. chim.* XX, 140—149). Die beste Ausbeute an dem vom Verfasser bereits (*diese Berichte* XXII, Ref. 553) beschriebenen Dinitrothymol, $C_6H^1CH_3 \cdot N^2O_2 \cdot OH \cdot C_3H^4H_7 \cdot N^6O_2$, erhält man, wenn man 50 g Thymol mit 70 g Schwefelsäure (65° B) einige Stunden erwärmt, nach dem Erkalten die Masse in Wasser löst, filtrirt und die Lösung mit 70 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.47), die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, auf 90° erwärmt. Es scheidet sich dann ein gelbes Oel ab, welches beim Erkalten erstarrt und aus Petroleumäther krystallisirt wird. Ausbeute 70 g Dinitrothymol aus 50 g Thymol. Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid giebt Dinitrothymol Benzoyldinitrothymol. Dasselbe krystallisirt aus Spiritus in gelblichen, rhomboëdrischen Blättchen vom Schmp. 127—128°. Es löst sich in Petroleumäther und in Benzol, aus welchem es in Prismen anschiesst. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure giebt der Körper Amidobenzenylamidothymol:



eine Base, welche aus alkalischer Lösung bei freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels in gelben, am Lichte violett werdenden Blättchen krystallisirt. Aus Petroleumäther erhält man Prismen vom Schmp. 106—108°. Salzsäure und Schwefelsäure (20 pCt.) lassen die Verbindung auch in der Wärme unangegriffen. Das Platinsalz der Base krystallisirt in Nadelchen, die sich bei 215° zersetzen. Eine benzolische Lösung der Base giebt beim Erwärmen mit Benzoylchlorid Benzoylamidobenzenylamidothymol, indem die Amidogruppe benzoylirt wird; aus Spiritus, in welchem der Körper wenig löslich ist, krystallisiren voluminöse, weisse, seidenglänzende Nadelchen (Schmp. 174—175°). Die Existenz dieser Benzenylverbindungen beweist auf's Neue, dass die eine NO₂-Gruppe in Orthostellung zum Hydroxyl steht. — Acetyldinitrothymol krystallisirt aus Spiritus in glänzenden, fast weissen Blättchen vom Schmp. 85°, die in Petroleumäther, Chloroform und Aether löslich sind. Ueber die entsprechende Aethenylverbindung hofft Verfasser bald berichten zu können.

Foerster.

Ueber die Constitution der Derivate des Thymoquinons und des Carvacrols [V. Mittheilung], von G. Mazzara (*Gazz. chim.* XX, 183—190). In ähnlicher Weise wie aus dem Thymol (vergl. das vorhergehende Referat) erhält man aus Carvacrol folgende Derivate: Dinitrocarvacrol (schon von Carstanjen [*Journ. für*

prakt. Chem. 15, 412] dargestellt, aber nicht näher beschrieben) krystallisirt aus Petroleumäther in gelblichen Nadelchen, welche am Lichte roth werden, bei 117° schmelzen und in Spiritus löslich sind. Diamidocarvacrol (ebenfalls schon von Carstanjen dargestellt) wird amorph auch aus Petroleumäther erhalten. Es erweicht gegen 190°. Sein Chlorhydrat krystallisirt in weissen, am Licht violett werdenden Blättchen. Benzoyldinitrocarvacrol krystallisirt aus Alkohol in abgeplatteten gelben Prismen, die am Lichte dunkel werden und bei 98—100° schmelzen. Erhitzt man diese Verbindung mit Zinn und Salzsäure eine Stunde am Rückflusskühler, so erhält man Benzoylnitroamidocarvacrol. Man setzt den Körper nach dem Trocknen Alkoholdämpfen aus; aus der entstandenen Lösung erhält man beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols rothe, schwach metallglänzende Blättchen, welche bei 200° ein weisses Sublimat geben, gegen 230° weich werden und bei 280—283° schmelzen. In Petroleumäther ist der Körper sehr wenig löslich. Das Chlorhydrat der Base ist in Wasser und Alkohol wenig löslich. Das Platinsalz krystallisirt aus absolutem Alkohol in Nadeln, die schon bei 30—40° Salzsäure verlieren. Lässt man die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf das Benzoyldinitrocarvacrol 5 Stunden andauern, so wird auch das zweite NO₂ reducirt, und es entsteht das Amidobenzeylamidocarvacrol, welches aus Alkohol in violetten Prismen anschiesst. Dieselben erweichen bei 125° und schmelzen bei 130—132°.

Aus der Bildung dieses Körpers folgt, dass im Dinitrocarvacrol ein NO₂ zum OH in Orthostellung sich befinden muss, dasselbe NO₂, welches erst an zweiter Stelle reducirt wird. Da das Amidoderivat ein Oxythymochinon giebt, muss das zweite NO₂ die Parastellung zu OH einnehmen; das Dinitrocarvacrol hat also die Constitution $C_6H_1 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{OH} \cdot \overset{3}{NO_2} \cdot C_3H_7 \cdot \overset{4}{NO_2}$. Da aller Wahrscheinlichkeit nach dem Bromnitrocarvacrol eine analoge Formel zukommt, hofft Verfasser, ausgehend von obigen Untersuchungen, bald endgültig die Frage entscheiden zu können, ob thatsächlich (vergl. *diese Ber.* XXII, Ref. 730) Bromnitrothymol und Dinitrothymol einerseits und Bromnitrocarvacrol und Dinitrocarvacrol andererseits dasselbe Bromthymochinon resp. Oxythymochinon geben, oder ob das dem Bromnitrocarvacrol entsprechende Bromthymochinon etwa identisch ist mit dem von Kehrmann (*diese Berichte* XXII, 3268) aus *o*-Bromcarvacrolparasulfosäure oder *o*-Bromparaamidocarvacrol erhaltenen Bromthymochinon $C_6H_1 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{O} \cdot Br \cdot C_3H_7 \cdot \overset{5}{O}$.

Foerster.

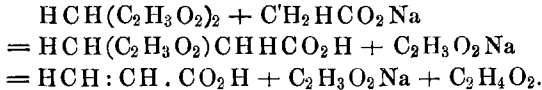
Derivate des Diphenyläthylens, von O. Rebuffat (*Gazz. chim.* XX, 154—157). Die Cinnamylphenylacrylsäure (*diese Berichte* XVIII, Ref. 477) giebt bei der Destillation Diphenyläthylen,

$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH = CH(C_6H_5) \cdot CO_2H = C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH$
 $\rightleftharpoons CH \cdot C_6H_5 + CO_2$, schöne, perlmutterglänzende, farblose Blättchen,
 die in Alkohol reichlich, in Schwefelkohlenstoff weniger und in Aether
 noch weniger löslich sind. Schmp. 147—148°, Sdp. 250° (nicht wie
 an der angeführten Stelle angegeben ist: 320—340°). Neben diesem
 Kohlenwasserstoff entsteht bei der Reaction eine ölige, durch Aether
 ausziehbare Substanz, die bei 245—250° siedet. Eine ätherische
 Lösung des Diphenyldiäthylens mit einer solchen von Brom im Ueber-
 schuss versetzt, giebt eine Fällung von weissen, leicht beständigen
 Schüppchen des Tetrabromdiphenyldiäthylens, welches bei
 230° nach vorhergehender Schwärzung schmilzt. Fügt man unter Ab-
 kühlen nur 1 Mol. Brom zu 1 Mol. Diphenyldiäthylen in ätherischer
 Lösung, so krystallisirt allmählich das Dibromdiphenyldiäthylen
 in farblosen, büschelförmig angeordneten Nadeln, welche in den ge-
 wöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 147—148°
 schmelzen. Dieser Körper geht durch weitere Bromaufnahme in das
 vorerwähnte Tetrabromderivat über; doch erfolgt der Eintritt des
 zweiten Moleküls Brom erheblich schwerer, als der des ersten. Er
 wird erleichtert durch Anwendung eines Ueberschusses von Brom und
 durch Einhaltung einer Temperatur von 25—30°.

Foerster.

Ueber die Perkin'sche Reaction, von O. Rebuffat (*Gazz.*
chim. XX, 158—162). Verfasser berichtet über einige von ihm bei
 Gelegenheit der Synthese der Cinnamylphenylacrylsäure aus Natrium-
 phenylacetat, Zimmtaldehyd und Essigsäureanhydrid gemachte Beob-
 achtungen, welche zur Erkenntniss des Mechanismus der Perkin'-
 schen Reaction beitragen können. Erhitzt man ein Gemenge vorer-
 wählter Körper im Verhältniss 3:4:10 bis zum Sieden und giesst
 rasch in kaltes Wasser, so erhält man Cinnamylidendiacetat,
 $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH(C_2H_3O_2)_2$, welches aus Alkohol in perlmutter-
 glänzenden Blättchen vom Schmp. 84—85° krystallisirt. Mit Wasser
 oder Alkalicarbonat gekocht, zerfällt der Körper in Zimmtaldehyd und
 Essigsäure, ebenso bei längerem Aufbewahren in schlecht verschlossenem
 Gefässe. Mit Brom erhält man ein sehr unbeständiges Bibromderivat,
 welches, mit Wasserdampf destillirt, das von Zincke und Hagen
 (*diese Berichte* XVII, 1815) dargestellte Phenyl- β -Bromacrolein liefert.
 — Im Filtrat vom Cinnamylidendiacetat befindet sich alle angewandte
 Phenylessigsäure. In welcher Weise dieselbe nun weiter auf jenes
 Diacetat wirkt, um schliesslich die Cinnamylphenylacrylsäure zu geben,
 ist noch nicht klargestellt. Verfasser sucht sich ein Bild der dabei
 sich abspielenden Vorgänge zu machen, indem er das Reaktionsgemisch
 verschieden lange Zeit erhitzt, erkalten lässt, die festen Theile dann
 rasch abpresst und in ihnen den Natriumgehalt bestimmt. So findet
 er nach einem Erhitzen von wenigen Minuten: 15.7 pCt. Na. nach

1½ Stunden 18.5—18.8 pCt. Na, nach 8 Stunden 10.6—10.8 pCt. Na. Wurden gleichzeitig die durch Wasser aus dem Reactionsproduct niederzuschlagenden Körper aufgesucht, so fand man im ersten Falle Cinnamylidendiäacetat, im zweiten Falle ausserdem Phenylessigsäure und ein wenig Cinnamylphenylacrylsäure, im dritten im Wesentlichen Cinnamylphenylacrylsäure und Diphenyldiäthylen. Verfasser leitet aus diesen Beobachtungen folgende Formel ab:



Die angewandte wie die entstehende Säure sollen sich mit Essigsäure in das vorhandene Natron theilen, woraus die vorhin angegebenen Zahlen sich erklären würden. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Foerster.

Synthese der Benzylzimmtsäure, von A. Ogialoro (*Gazz. chim.* XX, 162—164). Werden gleiche Moleküle von hydrozimmtsaurem Natrium und Benzaldehyd mit einem Ueberschusse von Essigsäureanhydrid 6 Stunden auf 160° erhitzt, so erhält man neben erheblichen Mengen des Ausgangsmaterials Benzylzimmtsäure, welche nach dem Ausziehen mit warmem Petroleumäther und Umkrystallisiren des Rückstandes aus kochendem absoluten Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 158° gewonnen wird. Auf andere Aldehyde wirkt Hydrozimmtsäure nicht nach der Perkin'schen Reaction. Anisaldehyd giebt mit Hydrozimmtsäure und Essigsäureanhydrid *p*-Methoxyzimmtsäure, Salicylaldehyd giebt Diacetyl-*o*-kresol, C₆H₄.OH.CH(C₂H₃O₂)₂. Die Hydrozimmtsäure ist in diesen Fällen also ohne Wirkung, obige Reactionen gehen nur durch das anwesende Essigsäureanhydrid vor sich.

Foerster.

Ueber die Oximidobernsteinsäureäther (I. Mittheilung), von A. Piutti (*Gazz. chim.* XX, 165—172). Für den aus dem Oxim des Oxalessigäthers durch Behandlung mit Natriumäthylat und darauf folgende Zersetzung mit Schwefelsäure entstehenden Oximidobernsteinsäureäther war früher (*diese Berichte* XXII, Ref. 242) in Anbetracht seiner Beziehungen zu den Asparaginsäureäthern die Constitution C₂H₅.CO₂.CH.CH.CO₂H als die wahrscheinlichste festgestellt



worden. Es fragt sich alsdann, ob die Gruppe C—C bereits dem



Oxim des Oxalessigäthers zukommt, oder ob diese Atomgruppierung erst unter dem Einfluss des Natriumäthylats eintritt. Zur Entscheidung dieser Frage bedarf es eines Vergleiches des Oxims des Oxalessigäthers mit dem Aethyläther der von Ebert (*diese Berichte* XVIII,

Ref. 537) dargestellten α -Oximidoäthylbernsteinsäure, $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C \cdot NOH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Derselbe wurde in der von Ebert beschriebenen Weise gewonnen. Zur Darstellung des dazu nöthigen Succinylbernsteinsäureäthers bediente sich Verfasser, abweichend von Herrmann, der Einwirkung des trockenen Natriumäthylats auf eine ätherische Lösung von Bernsteinsäureäther, die er mit dem Reagens 3—4 Tage am Rückflusskühler kochte. Ausbeute 65.4 pCt. der theoretischen. Der Schmelzpunkt der daraus erhaltenen α -Oximidoäthylbernsteinsäure wurde zu $105-106^{\circ}$ gefunden (Ebert: $110-111^{\circ}$). Ihr Silbersalz giebt mit ätherischem Jodäthyl in quantitativer Ausbeute den öligen α -Oximidobernsteinsäurediäthyläther, welcher in allen Reactionen mit dem Oximidooxalessigäther vollkommen übereinstimmt. Letzterer muss somit ebenfalls die Gruppe $-C=NOH-$ enthalten. Ferner erhält man beim aufeinanderfolgenden Behandeln des α -Oximidobernsteinsäurediäthyläthers mit Natriumäthylat und Schwefelsäure dieselbe (γ -)Oximidoäthylbernsteinsäure, wie aus dem Oximidooxalessigäther. Es erscheint somit erwiesen, dass erst unter dem Einfluss des Natriumäthylates die Gruppierung $-C-C-$ zu Stande kommt. Andererseits

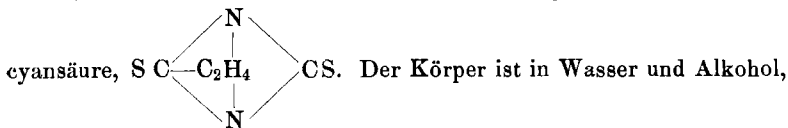


ist in der vorbeschriebenen Weise ein Uebergang der α -Oximidoäthylbernsteinsäure in die isomere γ -Säure bewirkt worden. Foerster.

Ueber α -Toluylamid und einige seiner Derivate, von A. Purgotti (*Gazz. chim.* XX, 172—178). Trägt man Benzylnitrid bei gewöhnlicher Temperatur in die berechnete Menge Schwefelsäure (spec. Gewicht 1.82) ein, so geht dasselbe unter energischem Reactionsverlauf fast quantitativ in α -Toluylamid über. Gleiche Moleküle von letzterem und von wasserfreiem Chloral am Rückflusskühler erwärmt, geben Chloralphenylacetamid, welches mehrmals in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und zwischen Fliesspapier abgepresst wird. Man erhält so kleine, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 145° , die in Alkohol, Aether und siedendem Benzol sehr leicht löslich sind. — Werden gleiche Moleküle Phenylhydrazin und α -Toluylamid auf $120-130^{\circ}$ erhitzt, bis die Ammoniakentwicklung aufhört, so erhält man durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol farblose Täfelchen des Phenylacetylphenylhydrazins, $C_6H_5CH_2CONHNHC_6H_5$. Dieselben sind in kaltem Alkohol wenig, in heissem leicht löslich, in Aether und Benzol unlöslich und schmelzen bei $175-176^{\circ}$. — Anilin wirkt auf α -Toluylamid unter Bildung des von Hofmann (*diese Berichte* XIII, 1225) beschriebenen Phenylacetanilids. In analoger Weise entsteht beim Erwärmen des Amids mit Paratoluidin auf $160-180^{\circ}$ bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung Phenylparacetoluid, $C_6H_5CH_2CONHC_6H_4CH_3$, durchsichtige Blättchen vom Schmp. $135-136^{\circ}$, die in Alkohol und Aether sehr löslich sind.

Foerster.

Ueber Aethylendithiocyanat, von C. Parenti (*Gazz. chim.* XX, 178—182). Gleiche Moleküle Persulfocycansäure und Aethylenbromid werden in alkoholischer Lösung mit 2 Molekülen Kalihydrat 5—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dabei verwandelt das Kali zunächst die Persulfocycansäure in die von Fleischer beschriebene (*Ann.* 179, 204) Dithiocycansäure, welche weiter mit Aethylenbromid das Aethylendithiocyanat giebt. Dieses wird aus dem vom Bromkalium befreiten Reactionsproducte durch heisses Wasser ausgezogen, während harte, weisse Krystalle vom Schmp. 137—140° zurückbleiben. Es krystallisirt in langen, dünnen, schwach gelbgefärbten Prismen vom Schmp. 149—150°, während Sonnenschein und Buff, welche, unter einander gleichzeitig, einen Körper von der Zusammensetzung des Rhodanäthylenäthers erhielten, einen solchen vom Schmp. 90° beschrieben haben. Während letzterer ein normaler Aether ist, $(\text{CNS})_2\text{C}_2\text{H}_4$, erscheint die neue Verbindung nicht als das isomere Senföl, sondern ist sehr wahrscheinlich der Aethylenäther der Dithio-



in der Kälte sehr wenig, in der Wärme sehr leicht löslich, er löst sich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, nicht aber in Aether und Benzol. In conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, wird er durch Wasser unverändert wieder gefällt. Bei häufigem Schmelzen und Erstarrenlassen des Körpers erhält man schliesslich den constanten Erstarrungspunkt 118°. — Die in Wasser unlöslichen Krystalle vom Schmp. 137—140° haben die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{N}_4\text{S}_3(\text{C}_2\text{H}_4)_2$. — Verfasser macht darauf aufmerksam, dass die Persulfocycansäure, wenn anders sie vollkommen rein ist (aus Wasser krystallisirt), sich nicht, wie man gewöhnlich liest, mit Eisenchlorid in der Kälte roth färbt.

Foerster.

Beiträge zur Theorie sechsgliedriger Ringsysteme, von Eugen Bamberger (*Lieb. Annal.* 257, 1—55). Gestützt auf umfangreiche Beobachtungen, welche fast durchgehends erst in neuester Zeit gemacht worden sind und demnächst ausführlich (in Gemeinschaft mit Kitschelt, Lengfeld, Müller, Strasser, Stettenheimer) mitgetheilt werden sollen, stellt Verfasser folgende Sätze auf:

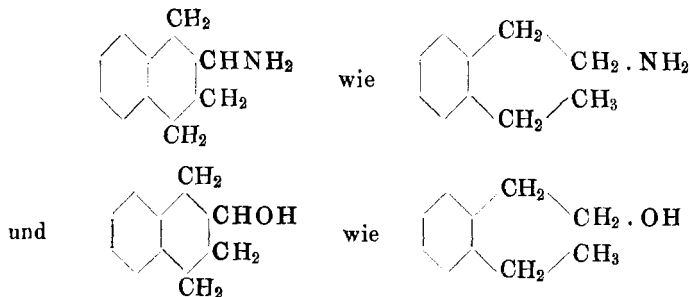
I. »Im Naphtalin und denjenigen seiner Derivate, in welchen jedes der acht Kohlenstoffatome mit nur einwerthigen Radicalen verbunden ist, existiren zwei Kohlenstoffsysteme, von welchen das eine kein Benzolring ist, zu einem solchen aber dadurch wird, dass das andere

System vier Atome Wasserstoff aufnimmt«. Die Naphtalin-abkömmlinge zeigen bekanntlich gewisse Eigenthümlichkeiten, welche man bei den Abkömmlingen des Benzols vermisst, und entbehren andererseits solche, welche für letztere charakteristisch sind. Diese Eigenthümlichkeiten büssen nun die Naphtalinkörper in Folge der Hydrirung ein und eignen sich dafür die specifischen Benzolreactionen an. Treffliches Beweismaterial für diese Behauptungen liefern die Paradiamine: die einkernigen, wie Phenylendiamin, sind überföhrbar in Indamine, Saffranine und Thionine; das Paradiamin des Naphtalins ist dagegen zu diesen Farbstoffbildungen nicht — oder doch nicht in gleicher Weise — befähigt, erhält aber diese Fähigkeit, wenn man 4 H in den stickstofffreien Kern einföhrt.

II. »Wenn von den zwei Kohlenstoffsystemen des Naphtalins und seiner Derivate das eine vier Wasserstoffe aufnimmt, so übernimmt es damit die Functionen einer offenen (aliphatischen) Kette«.

Durch Vereinigung der Sätze I und II ergibt sich:

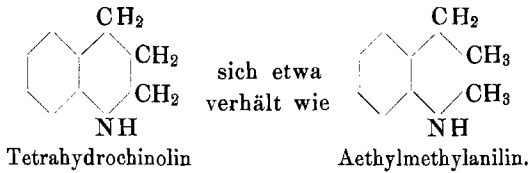
III. »Die Wirkung der vierfachen Hydrirung in der Naphtalingrouppe besteht darin, dass das Reactionsproduct sich wie ein Benzolabkömmling mit aliphatischen Seitenketten verhält. Der hydrirte Theil wird zum Träger der aliphatischen, der nichthydrirte zum Träger der Benzolfunctionen.« Der zweite und dritte Satz stützt sich u. A. auf folgende Beobachtungen. α - β -Hydronaphtylamin ist ein Amin der Fettreihe wie α - β -Hydronaphtol ein Alkohol ist (*diese Berichte* XXIII, 197), so dass sich im Grossen und Ganzen



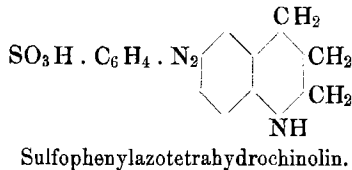
erhält. Um ferner die Functionsänderung des wasserstoffaufnehmenden Systems auch für den Fall zu erkennen, dass dasselbe keine Substituenten enthält, hat Verfasser das Chinolin (welches in seiner Constitution dem Naphtalin genau entspricht) und seine mehrkernigen Abkömmlinge, die Naphtochinaldine und Naphtochinoline, untersucht und zwar wurden dargestellt und auf ihr Verhalten geprüft: Chinolintetrahydrür und verschiedene im Benzolkern substituirte Derivate

desselben, Chinolindekahydrür, Isochinolintetrahydrür, die Py-Tetrahydrüre sowie die aromatischen und alicyclischen Octohydrüre der beiden Naphtochinoline und des β -Naphtochinaldins, endlich das im Benzolkern vierfach hydrirte α -Naphtochinolin (in Form seines Polymerisationsproductes).

Um aus der Fülle des Materials nur ein Beispiel anzuführen, sei erwähnt, dass das bei der Reduction von Chinolin entstehende



Dies Tetrahydrochinolin vereinigt sich nämlich, wie von einem Alkylanilin zu erwarten war, mit Diazokörpern zu Farbstoffen, welche die Azogruppe in Parastellung des Benzolkerns (bezogen auf das Stickstoffatom) enthalten: so wird z. B. mit Diazobenzolsulfosäure erhalten



Ferner zeigt das aus diesem Farbstoff durch Reduction erhaltliche Tetrahydro-*p*-amidochinolin, wie zu erwarten war, die Reactionen eines alkylirten *p*-Phenylendiamins; das Tetrahydrometa- und Tetrahydroana-Chinolin verhalten sich wie substituirte *m*-Amidophenole u. s. w.

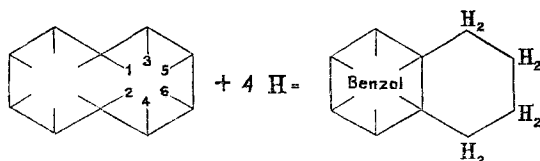
Die bisherigen Molecularbilder des Naphtalins reichen nun zur Erklärung der neuerdings aufgefundenen Thatsachen nicht aus: Verfasser stellt deshalb, nachdem er »die symmetrische Anordnung des Naphtalinmoleküls« (Satz IV) durch einen neuen Beweis gestützt hat, für Naphtalin und Chinolin vorläufig die folgenden »centrischen« Formeln auf:



welche der centrischen Benzolformel v. Baeyer's (*diese Berichte* XXI, Ref. 499) vergleichbar sind.

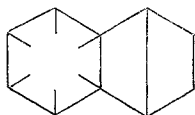
Dass durch die Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen das dabei beteiligte Kohlenstoffsystem aliphatische, das unbetheiligte System

Benzolfunctionen annimmt, wird unter Benutzung der centrischen Formeln wie folgt ausgedrückt:

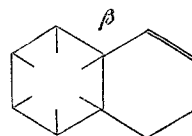
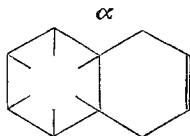


Die Valenzen 1, 2 gehen also bei dieser Reaction aus dem Zustand potentieller in den actuell der Bindung über. Derselbe Vorgang der Benzolbildung findet ferner bei jeder Gleichgewichtsstörung des dihexacentrischen Valenzsystems des Naphtalins statt: daher sind denn alle Additionsproducte — unabhängig von der Anzahl der Addenden — oder allgemeiner ausgedrückt, alle Naphtalinkörper, in welchen eins der acht Kernkohlenstoffatome mit mehrwerthigen (s. Satz I) Radicalen verbunden ist, nicht mehr Abkömmlinge des Naphtalins, sondern solche des Benzols; derartige Benzolderivate sind z. B.:

Dihydronaphtalin



Naphtochinon



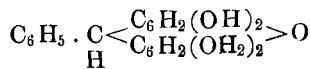
Schliesslich stellt Verfasser auch für die mehrkernigen, sechsgliedrigen Kohlenstoff- und Stickstoffsysteme, wie Anthracen, Phenanthren etc. ebenfalls centrische Formeln auf.

Gabriel.

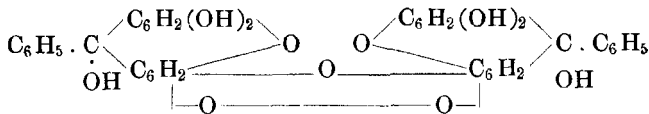
Die Verbindungen des Benzotrichlorids mit Phenolen, von Oscar Döbner [II. Abhandlung] (*Lieb. Ann.* 257, 56—75; I. Abhandlung siehe ebendasselbst 217, 223). **I. Benzotrichlorid und die Naphtole**, von demselben (pag. 56—60). In Uebereinstimmung mit den früheren Beobachtungen (loc. cit.) hat sich gezeigt, dass Benzotrichlorid nur mit denjenigen Phenolen Benzoeine giebt, bei welchen die in der Parastellung zum Hydroxyl befindlichen Wasserstoffatome noch nicht substituirt sind: so wurden Benzoeine erhalten aus *o*- und *m*-Kresol, Brenzcatechin, Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol und α -Naphtol, dagegen nicht aus *p*-Kresol, Hydrochinon und β -Naphtol. 1. α -Naphtolbenzein, $\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{O}_5 [(\text{OHC}_{10}\text{H}_6)_2 : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{O}$, wird erhalten, wenn man 1 Mol. Benzotrichlorid mit 2 Mol. α -Naphtol auf dem Wasserbade erhitzt, das Product mit Natronlauge auskocht und die tiefgrüne Lösung mit Salzsäure fällt. Der Körper krystallisirt nicht, bildet ein rothbraunes Pulver, löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig mit gelbrother Farbe, schmilzt in heissem Wasser,

und bildet sowohl mit Säuren, wie mit Alkalien salzartige Verbindungen. Dagegen entsteht 2. aus Benzotrichlorid und β -Naphthol ein indifferentere Körper, welcher aus siedendem Nitrobenzol in schnee-weißen Nadelchen anschießt, erst über 360° schmilzt, unzersetzt destillirt, mit dem vorigen isomer ist und anscheinend das Anhydrid eines Orthobenzoësäure- β -naphthyläthers, $[(C_{10}H_7O)_2 : C \cdot (C_6H_5)]_2 O$, darstellt.

II. Ueber Pyrogallolbenzeïn, von O. Döbner und A. Förster (pag. 60—68). 2 Mol. Pyrogallol werden mit 1 Mol. Benzotrichlorid in einer Schale unter Umrühren auf ca. 160° so lange erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Das Product zerfällt beim Auskochen mit Wasser in ein dunkelbraunes Pulver, welches aus siedendem Eisessig in dunkelgrünen, cantharidenglänzenden Kryställchen anschießt, sich in ätzenden, schwieriger in kohlensauren Alkalien auflöst und in neutraler Lösung blauviolette Färbung zeigt, welche durch den geringsten Ueberschuss von Alkali in Kornblumenblau umschlägt. Das Pyrogallolbenzeïn ist lufttrocken $C_{38}H_{24}O_{11} + 5H_2O$, bei 110° wasserfrei, liefert eine Tetracetyl- bzw. Tetravalerylverbindung vom Schmp. 208° bzw. 251° bzw. 227 — 228° in rothen Krystallen und wird (in einer Kohlensäureatmosphäre) durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig reducirt zu Hydro-pyrogallolbenzeïn, $C_{19}H_{14}O_5 + 3H_2O$, welches aus 12procentiger Essigsäure in röthlichen Nadeln anschießt. Die Constitution der beiden neuen Verbindungen ist:



Hydro-pyrogallolbenzeïn.



Pyrogallolbenzeïn.

III. Ueber *o*-Kresolbenzeïn, von Georg Schröter (pag. 68—75). Diese Substanz wird aus *o*-Kresol und Benzotrichlorid nach demselben Verfahren bereitet, wie es von Döbner für die Darstellung des Benzaurins aus Phenol u. s. w. angegeben worden ist. Der neue Farbstoff $C_{21}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_7H_6OH)_2$ bildet dunkelrothe, metallglänzende Krusten, schmilzt bei 220 — 225° und wird durch Kochen mit wässriger Schwefligsäure reducirt zu Dioxydimethyltriphenylmethan, $C_6H_5 \cdot CH(C_7H_6OH)_2$ (hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 170 — 171°), welches ein Diacetylproduct (gelbliche Nadeln vom Schmelzpt. 94°), eine Dibenzoylverbindung (Blättchen vom

Schmp. 91.5⁰), ein Dibromid (gelbrothe Nadeln vom Schmp. 130⁰) und eine Dinitroverbindung (hellgelbe Blättchen vom Schmp. 127⁰) liefert und durch Schmelzen mit Aetzkali in Benzol und Dimethyldioxybenzophenon, $\text{CO} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH})_2$, zerlegt wird. Letzteres krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 138⁰.

Gabriel.

Ueber Phenylsalicylsäure, von C. Arbenz (*Lieb. Ann.* 257, 76—87). Die Säure wurde aus Salol und Natrium (siehe Gräbe, *diese Berichte* XXI, 501) in einer Ausbeute von 20—25 pCt. erhalten; sie geht durch Phosphorchlorid bei 100⁰, ferner durch Jodwasserstoffsäure (50procentige) bei 180⁰, langsamer durch Salzsäure in Xanthon

(Diphenylenketonoxyd, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$) über und liefert folgende

Salze und Ester: Das Ammoniumsalz (Prismen) schmilzt bei 130⁰ und zerfällt beim stärkeren Erhitzen in $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$, CO_2 und NH_3 ; $(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ wird bei 180⁰ wasserfrei; $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3 \cdot \text{CH}_3$ und $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ siedeln über 360⁰, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 109⁰. Das Amid der Säure krystallisirt in Prismen vom Schmp. 131⁰ und geht durch Phosphorsäureanhydrid in Xanthon über; das Anilid der Säure bildet Nadeln vom Schmp. 97⁰; das *o*-Nitroanilid, gelbe Nadeln vom Schmp. 121⁰, liefert bei der Reduction eine Anhydrobase (Nadeln vom Schmp. 147⁰), deren Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{HCl}$, sich in

Wasser und Alkohol schwer löst. Die bei der Nitrirung der Phenylsalicylsäure erhaltliche Dinitrophenylsalicylsäure krystallisirt aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 153⁰, liefert die Salze $[\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ (gelbe Blättchen), $[\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$ (Blättchen), $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_3(\text{NO}_2)\text{Ag}$ (Flocken), einen Methyl- und Aethylester in Prismen vom Schmp. 126⁰ resp. 76⁰ und ein Amid in Prismen vom Schmp. 166⁰. Die Dinitrosäure wird 1. durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure in 1, 2, 5-Nitrosalicylsäure und 1, 2, 4-Dinitrophenol übergeführt und 2. durch Schwefelsäure bei 150⁰ in β -Dinitroxanthon vom Schmp. 259⁰ verwandelt. Die aus Phenylsalicylsäure, Brom und Wasser bei 150⁰ erhaltliche Tribromphenylsalicylsäure krystallisirt aus Eisessig in Nadeln vom Schmp. 176⁰ ($\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Br}_3\text{O}_3\text{Ag}$ Flocken; $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Br}_3\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ Prismen vom Schmp. 67⁰) und wird durch Schwefelsäure bei 150⁰ in Tribromxanthon übergeführt, welches aus Benzol krystallisirt und in Nadeln sublimirt.

Gabriel.

Ueber α - und β -Phenonaphtoxanthon und über Methylxanthon, von E. Phomina (*Lieb. Ann.* 257, 87—95). Die in der Ueberschrift genannten, von Gräbe und Feer (*diese Ber.* XIX, 2607) bereiteten Körper zeigen nach vorliegender Untersuchung das für

Xanthon charakteristische Verhalten, sich nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin zu verbinden, aber durch Wasseraufnahme in Oxyketone überzugehen, welche Oxime und Hydrazone liefern. β -Phenonaphtoxanthon geht 1. bei der Zinkstaubdestillation in Naphtalin und β -Phenylennaphptylenmethanoxyd, $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{smallmatrix} > \text{O}$ (hellgelbe Blättchen vom Schmp. ca. 80°), über und wird 2. durch alkoholisches Kali bei 200° oder durch Kalischmelze übergeführt in o - β -Dioxyphenylnaphtylketon, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$. Letzteres bildet schwach gelbliche Krystalle vom Schmp. 168 — 169° , liefert $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}(\text{OK})_2$ in gelben Nadeln, $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}(\text{OCH}_3)_2$ vom Schmp. 66 — 68° , $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ¹⁾ vom Schmp. 138 — 141° , $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ in Blättchen vom Schmp. 107 — 108° , ferner ein Ketoxim, $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}) : \text{C} : \text{NOH}$, vom Schmp. 187 — 188° und ein Hydrazon, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}) : \text{C} : \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$, welches aus Benzol krystallisirt. α -Phenonaphtoxanthon giebt 1. bei der Zinkstaubdestillation Naphtalin und $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{smallmatrix} > \text{O}$ (Schmp. 174 — 175°) und 2. mit Kaliumhydrat o - α -Dioxyphenylnaphtylketon, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$, in gelblichen Krystallen vom Schmelzpunkt 103 — 106° , aus welchem bereitet wurden: $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}(\text{OCH}_3)_2$, ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 64 — 66° ; $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ in gelblichen Blättchen vom Schmp. 135 — 137° ; ein Ketoxim als gelbliches Krystallpulver vom Schmp. 195 — 196° und ein schwierig krystallisirbares Phenylhydrazon. — Methylxanthon liefert bei analogen Behandlungen nur ölige Producte. Gabriel.

Ueber einige Diphenylderivate, von Joseph Kaiser (*Lieb. Ann.* 257, 95—102). 1. Diphenylphtaloylsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wird nach Friedel und Crafts' Methode erhalten, wenn man 6 Theile Diphenyl und 3 Theile Phtalsäureanhydrid auf dem Wasserbade allmählich mit 4 Theilen Aluminiumchlorid versetzt. Man reinigt die neue Säure durch wiederholtes Lösen in Soda, Auskochen mit heissem Wasser (um die Phtalsäure zu entfernen) und Ueberführung in das Kalksalz. Die Säure schmilzt bei 220° , krystallisirt aus heissem Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether in Nadeln, lässt sich durch Schwefelsäure sowie Chlorphosphor nicht in Phenylanthrachinon überführen, liefert ein wasserfreies Calcium- und Silbersalz, einen Methyl ester vom Schmp. 85 — 90° (Krystallpulver aus Ligroin), ferner ein Hydrazon, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{C} - \text{C}_{12}\text{H}_9 \\ \text{CO} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$, in Nadeln vom

¹⁾ Als Nebenproduct tritt in gleichfalls alkalionlöslichen Krystallen vom Schmp. 115 — 121° anscheinend $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{10}]_2\text{O}$ auf.

Schmp. 192—194° und ein Ketoxim, $C_6H_4 \begin{cases} C-C_{12}H_9 \\ \parallel \\ CO \cdot N_2C_6H_5 \end{cases}$, in Blättchen

vom Schmp. 180°. 2. *o*- und *p*-Diphenylcarbonsäure wurden vom Verfasser nach der Sandmeyer'schen Methode ausgehend vom *o*- und *p*-Nitrodiphenyl erhalten und zwar mit den Eigenschaften, welche ihnen von Fittig und Ostermeyer bzw. G. Schultz zugeschrieben werden; bei dieser Gelegenheit wurde das gelblichrothe Zwischenproduct aus *p*-Diazodiphenylchlorid und Kupferchlorür nach der Formel $C_{12}H_9N_2Cl \cdot CuCl$ zusammengesetzt gefunden. 3. *p*-Oxydiphenyl (Schmp. 164—165°), aus Diphenyl-*p*-sulfosäure (Latschinoff), ist entgegen den bisherigen Angaben (Handbuch von Beilstein, II, 572) mit dem aus *p*-Amidodiphenyl erhältlichen Oxydiphenyl identisch; für letzteres wird nämlich von Hübner der Schmp. 150—151° angegeben, während es nach dem Verfasser bei 160—162° schmilzt und in seinen sonstigen Eigenschaften mit Latschinoff's Oxydiphenyl übereinstimmt.

Gabriel.

Ueber einige Derivate der Angelicasäure und Tiglinsäure, von P. Melikoff und P. Petrenko-Kritschenko (*Lieb. Ann.* 257, 116—132). Melikoff hat kürzlich (*diese Berichte* XXI, Ref. 176) gezeigt, dass durch Anlagerung von Unterchlorigsäure an Angelicasäure 2 Isomere entstehen, nämlich β -Chlor- α -methyl- α -oxybuttersäure (I) vom Schmp. 75° und eine Chloroxyvaleriansäure (II) vom Schmp. 103° (l. c. steht 105°). Die Säure I ist identisch mit einer bei derselben Temperatur schmelzenden, aus Tiglinsäure und Unterchlorigsäure erhältlichen Säure. Dagegen ist die Säure II nachweislich verschieden von der aus Tiglinsäure erhältlichen α -Chlor- α -methyl- β -oxybuttersäure (III) vom Schmp. 111.5°; dies geht nicht nur aus der Differenz im Schmelzpunkt und im Verhalten ihrer Kalium- und Silbersalze hervor, sondern zeigt sich auch in dem verschiedenen Verhalten beider Säuren gegen alkoholisches Kali, durch welches die Säure III in die α - β -Dimethylglycidsäure vom Schmp. 62°, dagegen die Säure II in eine flüssige Glycidsäure (IV) übergeht. Durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Säure IV gewinnt man eine Chloroxyvaleriansäure (V) vom Schmp. 92°, welche folgende krystallisirte Salze liefert: $(C_5H_8ClO_3)_2Zn$, $(C_5H_8ClO_3)_2Ca + 3H_2O$; Verfasser betrachtet die Säure V ebenso wie die Säure I als β -Chlor- α -oxysäuren, weil die Natriumsalze beider in Kohlensäure und Aethylmethylketon zerfallen (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 759), und fasst die Säure II als α -Chlor- β -oxysäure auf. — Die Dioxyvaleriansäure aus Angelicasäure, welche durch Addition von Wasser (bei 100°) an die Glycidsäure IV erhalten wurde, ist verschieden von der aus Tiglinsäure erhältlichen Dioxyvaleriansäure: letztere schmilzt nämlich bei 107° und liefert ein in Tafeln krystallisirendes Salz:

$(C_5H_9O_4)_2Ca + 2H_2O$, während die Dioxyvaleriansäure und Angelicasäure flüssig ist und ein amorphes Kalksalz giebt. — Im Gegensatz zu Michael, welcher annimmt, dass bei der Anlagerung von Unterchlorigsäure das Chlor an das am meisten und das Hydroxyl an das am wenigsten positive Kohlenstoffatom trete, folgern die Verfasser, dass die Art der Anlagerung fast ausschliesslich in der individuellen Natur der Säure bestimmt ist.

Gabriel.

Neue Darstellung der Betaïne, von E. Duvillier (*Compt. rend.* 110, 640—642). Die Methode besteht darin, dass man Alkyljodide auf die Zinksalze von Amidosäuren bei Gegenwart von Zinkoxyd einwirken lässt. Auf diese Weise wurde erhalten Trimethylvalerylbetaïn, indem man 4 Th. Jodmethyl mit je 1 Th. Amido*i*-valeriansaurem Zink und Zinkoxyd auf 100—110° 10—18 Stunden lang erhitzte; der entstandene Syrup wurde kurze Zeit zur Verjagung des überschüssigen Jodids und Verseifung des entstandenen Esters mit Wasser gekocht, dann mit Schwefelbaryum vom Zink, darauf mit Schwefelsäure vom Baryum und schliesslich mit Silberoxyd vom Jod befreit, worauf auf Zusatz von Salzsäure und Chlorplatin ein schön krystallisirter, gelber, schwach orangefarbener Niederschlag entstand. Das Platinsalz bildet schiefe Prismen, löst sich nicht in Alkohol und enthält je nach den Umständen 2 oder 4 Mol. Krystallwasser. Das Goldsalz, $(CH_3)_2CH \cdot CH(NCl[CH_3]_3) \cdot CO_2H, AuCl_3$, stellt gelbe Blättchen dar und löst sich in Alkohol, schwer in Wasser, nicht in Aether. Die Ausbeute ist vorzüglich; Tetramethylammoniumhydroxyd, welches bei der Darstellung von Betaïnen aus Trimethylamin und bromirten oder chlorirten Estern auftritt, wurde nicht beobachtet.

Gabriel.

Callose, ein neuer wesentlicher Bestandtheil der Zellmembran, von Louis Mangin (*Compt. rend.* 110, 644—647). Verfasser hat einen neuen wesentlichen Bestandtheil in den Zellmembranen einer Reihe von Pflanzen aufgefunden, welcher Callose genannt wird, weil er identisch ist mit der Haut (cal) der Basttheile. Die Substanz ist jedoch noch nicht rein erhalten worden; es werden daher zunächst nur ihre Eigenschaften geschildert, um sie von der Cellulose und den Pektiusubstanzen zu unterscheiden. Der Körper ist farblos, amorph, in Wasser, Alkohol und (selbst nach der Behandlung mit Säuren) in Schweitzer's Reagens unlöslich; löslich in kalter 1procentiger Alkalilauge, in Schwefelsäure, Calcium- und Zinnchlorid, schwillt auf in kohlensaurem Alkali und Ammoniak, wird von Anilinblau, Rosolsäure und gewissen Azofarben gefärbt und nimmt durch jodhaltige Reagentien gelbe Färbung an. Ueber die Vertheilung und das Vorkommen der Callose vergl. d. Original.

Gabriel.

Oxydation des Graphits, von Hübner (*Chem.-Ztg.* 1890, 440). Angaben über zweckmässige Darstellung von Mellithsäure durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure und chlorsaurem Kali auf Graphit. Will.

Analysen des Samens von Calycanthus glaucus, von H. W. Wiley (*Americ. Chem. Journ.* 11, 557—567). Aus verschiedenen Proben von Samen wurden 2 bis 4.25 pCt. Alkaloïd, Calycanthin, ausgezogen. Schertel.

Ueber einige Nitroderivate des Metabromtoluols, von W. B. Bentley und W. H. Warren (*Americ. Chem. Journ.* 12, 1—7). Ueber den ersten Theil dieser Arbeit, die Constitution von Grete's Bromdinitrotoluol betreffend, welches von L. Jackson und Robinson (*diese Berichte* XXI, 2034) aus Bromdinitrophenylmalonsäureester erhalten wurde, hat Loring Jackson bereits in *diesen Berichten* XXII, 1232, Mittheilung gegeben. — Metabromtrinitrotoluol. 10 g Metabromdinitrotoluol werden in einer Flasche mit 20 g einer Mischung aus 2 Vol. rauchender Salpetersäure und 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure bis zum Aufhören der rothen Dämpfe gekocht und dann in dünnem Strahle in kaltes Wasser gegossen, während dieses lebhaft umgerührt wird. Man erhält eine körnige Ausscheidung, welche gewaschen und aus Alkohol so lange umkrystallisirt wird, bis der Schmelzpunkt 143° erreicht ist. Die Substanz bildet kleine weisse Nadeln, welche von kaltem Alkohol so gut wie nicht, von kochendem nur spärlich gelöst werden. Weder Natronlauge noch starke Säuren greifen die Verbindung an. Durch alkoholisches Ammoniak wird es in der Kälte in Trinitrotoluidin umgewandelt, welches bei 136° schmilzt und sonach mit dem von Nölting und Salis (*diese Berichte* XV, 1864) beschriebenen identisch ist. Da die Constitution desselben bekannt ist, so muss das Metatrinitrotoluol die Constitution $\text{CH}_3, \text{NO}_2, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{NO}_2, 1, 2, 3, 4, 6$ besitzen. — Anilidotrinitrotoluol bildet glänzende, gelbe Tafeln, welche bei 151° schmelzen. Schertel.

Ueber die Synthese der Fumarsäure, von E. H. Keiser (*Americ. Chem. Journ.* 12, 99—102). Das nach Sabanejeff (*Lieb. Ann.* 178, 118) dargestellte feste Acetylendijodid, welchem nach van't

$$\begin{array}{c} \text{J} - \text{C} - \text{H} \\ \parallel \\ \text{H} - \text{C} - \text{J} \end{array}$$

Hoff's Hypothese die Formel \parallel zukommt, wurde in alkoholischer Lösung 36 Stunden mit Cyankalium, dann noch kurze Zeit mit Natriumhydroxyd gekocht. Aus der Lösung krystallisirte das Natriumsalz der Fumarsäure, aus welchem dann auch das Silbersalz mit seinen charakteristischen Eigenschaften dargestellt wurde. Schertel.

Ueber neuere Untersuchungen des Oeles der Betelblätter, von D. S. Kemp (*Pharm. Journ.* [3], No. 1029, 749—751). Durch Destillation von 152 Pfd. frischer Betelblätter (Handelswaare) mit Wasser gewann Verfasser 3 Unzen eines Oeles vom spec. Gew. 1.046 und 2½ Drachmen eines leichteren, auf Wasser schwimmenden Oeles. — Dieser Mittheilung wird ein Referat über die Untersuchungen von Eykman (*diese Berichte XXII*, 2736b) und Bertram und Gilde-meister (*diese Berichte XXII*, Ref. 338) angeschlossen. Schertel.

Einwirkung des Kalkes auf Raffinose, von L. Lindet (*Bull. soc. chim.* [3], 3, 413—414). 100 Th. Raffinose binden in der Kälte 10—11 Th. Kalk, d. i. etwas mehr, als der Verbindung von 1 Mol. CaO mit $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$ entspricht. Die Lösung trübt sich nicht beim Kochen. Die Gewichtseinheit Raffinose nimmt bei einer bestimmten Temperatur um so mehr Kalk auf, je concentrirter die Lösung ist; die Menge des gelösten Kalkes beträgt aber nur etwa die Hälfte der von einer Saccharoselösung gleicher Concentration bei gleicher Temperatur aufgenommenen. Die Kalkverbindung der Raffinose ist in Alkohol weniger löslich, als die der Saccharose. Doch nimmt die Löslichkeit der ersteren mit Verdünnung des Alkohols in stärkerem Verhältnisse zu, als die der letzteren. Schertel.

Die Diastase, betrachtet als ein Gemenge von Maltase und Dextrinase, von H. P. Wiysman jr. (*Rec. trav. chim.* IX, 1—13). Der Verfasser hat die Frage, ob die Diastase ein einheitliches Ferment sei, oder ob man verschieden wirkende Stoffe darin annehmen könne, durch sehr interessante Experimente zu beantworten gesucht und ist dabei zu dem Schlusse gelangt, dass die Diastase zwei Fermente, die Maltase und die Dextrinase enthält. Das Verfahren, dessen er sich bei dieser Untersuchung bediente, besteht in einer partiellen Trennung der beiden Fermente vermittelt Diffusion. Eine 7procentige Gelatine-lösung wurde in der Wärme mit löslicher Stärke versetzt und zu der beim Erkalten erstarrenden, in dünner Schicht ausgebreiteten Masse ein wenig Diastase hinzugefügt. Giebt man nach ein bis zwei Tagen eine Jodlösung hinzu, so färbt sich der Theil der Gelatine, zu welchem das Ferment noch nicht hingedrungen ist, blau. Das Diffusionsfeld der Diastase hingegen erscheint als farbloser Kreis, umgeben von einem violetten Ringe. Verfasser erklärt diese Erscheinung mit der verschieden grossen Diffusionsgeschwindigkeit der Maltase und Dextrinase und betrachtet die sich violett färbende Materie als das Product der Einwirkung der Maltase auf die Stärke, als Erythrogranulose. Um einen Beweis für diese Auffassung zu erbringen, wurde eine neue Portion Stärkegelatine mit einer kleinen Menge von der Gelatine

gewissermaassen geimpft, welche dem äusseren Theil des Diffusionsgebietes angehörte und demnach die Maltase, getrennt von der Dextrinase enthalten musste. Da ausserordentlich kleine Mengen des Ferments im Stande sind, die Umwandlung der Stärke hervorzurufen, so war zu erwarten, dass das Diffusionsgebiet dieser zugefügten Maltase auf Zusatz von Jodlösung als violetter Kreis erscheinen werde. Dies ist in der That eingetreten. Durch andere, derartige Experimente hat der Verfasser gezeigt, dass die beiden Fermente etwas verschiedene Eigenschaften haben. So ist die Maltase in Alkohol löslicher als die Dextrinase, ferner ist erstere empfindlicher gegen Hitze als die letztere, und man kann es durch Erwärmen der Diastase soweit bringen, dass die Maltase fast ganz verschwindet. In einem anderen Theil der Abhandlung beschreibt der Verfasser die Versuche, welche zu dem Zweck angestellt wurden, über die Reactionproducte der beiden Fermente Aufschluss zu erhalten. Die Stärkegelatine wurde mit *Photobacterium phosphorescens* Beiyerinck versetzt. Diese Bacterienart vermag gewisse Nährstoffe, wie Maltose, zu oxydiren, wobei ein eigenthümliches Leuchten sich bemerkbar macht; Stärke jedoch wird nicht angegriffen. Gestützt auf derartige Versuche kommt der Verfasser zu dem Schluss, dass die Maltase die Stärke in Maltose und Erythrogranulose zerlegt, während die Dextrinase nur die Bildung von Maltodextrin bewirkt. Das letztere scheint unter dem Einfluss der Maltase in Maltose überzugehen.

Freund.

Ueber α - und β -Homobetaïn, von Julius Weiss (*Arch. d. Pharm.* 228, 1890, 186—191). Verfasser ist zu dem schon früher beschriebenen α -Homobetaïn, $(\text{CH}_3)_3\text{N} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH} \end{matrix} \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$, auf einem neuen Wege gelangt, indem er auf Alanin in alkalischer Lösung Jodmethyl bei Gegenwart von Methylalkohol einwirken liess. Zur Isolirung der Verbindung wurde die neutralisirte Flüssigkeit vom Alkohol befreit und mit Jodjodkalium gefällt. Das sich abscheidende Perjodid wurde hierauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung des Jodids in das Chlorid übergeführt und aus letzterem das Platin- und Golddoppelsalz bereitet. Das Jodid des β -Homobetaïn, $(\text{CH}_3)_3\text{N} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, wurde durch Erhitzen von β -Jodpropionsäure mit wässrigem Trimethylamin gewonnen und in das Chlorid übergeführt, dessen Lösung mit Platin- und Goldchlorid gut krystallisirende Salze liefert.

Freund.

Beiträge zur Kenntniss der chemischen Bestandtheile von *Quassia amara* L. und *Picraena excelsa* Linds. von Friedrich Massute (*Arch. d. Pharm.* 228, 1890, 147—171). Ueber den Bitterstoff, welcher im Holz von *Quassia amara* L. enthalten ist, sind von

verschiedenen Seiten bereits Untersuchungen angestellt worden. Genannte Droge ist in den letzten Jahren fast vollkommen durch das als gleichwerthig erachtete *Lignum Picrasmae excelsae* verdrängt worden, ohne dass bisher die darin enthaltenen Stoffe isolirt und mit denen aus *Quassia amara* verglichen worden sind. Verfasser hat dies ausgeführt und zuerst die von verschiedenen Autoren angegebenen Methoden zur Isolirung des Quassiins aus *Quassia amara* wiederholt. Dieselben beruhen im Wesentlichen darauf, dass die wässrigen, concentrirten Extracte mit Gerbsäure gefällt, die Niederschläge mit Bleicarbonat zerlegt und dann mit Alkohol ausgezogen werden. Letzterer hinterlässt dann beim Verdunsten das Quassiin krystallinisch. Verfasser hat nun constatirt, dass, wenn bei Verarbeitung von *Lignum Quassiae Jamaicense* die Zerlegung des Gerbsäureniederschlags mit kohlensaurem Blei vorgenommen wird, die sich abscheidenden Krystalle nach mehrfacher Reinigung bei 208—209° schmelzen und die Formel $C_{36}H_{48}O_{10}$ besitzen; wurde die Zersetzung dagegen mit frisch gefälltem Bleihydroxyd bewirkt, so zeigten die Krystalle den Schmp. 212 bis 216° und besaßen die Zusammensetzung $C_{29}H_{34}O_{10}$. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieser Körper ein Zersetzungsproduct des obigen und von ersterem durch ein Minus von $C_7H_{14} = (CH_2)_7$ unterschieden. Da es nicht unmöglich erschien, dass in der Droge ein Alkaloid vorhanden ist, welches durch die bei der Bearbeitung in Anwendung gebrachten Reagentien Zersetzung erleidet, so hat der Verfasser bei späteren Versuchen das Material mit verdünntem Alkohol extrahirt. Zur Bindung der Pflanzensäuren wurde der alkoholische Auszug mit etwas gebrannter Magnesia behandelt, das Filtrat bei gelinder Wärme vom Alkohol befreit und dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand krystallisirte nach wiederholter Behandlung mit Aether-Alkohol. Doch wurden auch bei dieser Arbeitsweise hauptsächlich stickstofffreie Producte gewonnen. Aus *Lignum Quassiae amarae* erhielt Verfasser nach wiederholter Krystallisation vier Körper vom Schmp. 210—211°, 215—217°, 221—226° und 239—242°. Die bei 215—217° schmelzende Fraction hat die Zusammensetzung $C_{35}H_{46}O_{10}$, während den Krystallen vom Schmp. 221 bis 226 die Formel $C_{37}H_{50}O_{10}$ zuzukommen scheint; von den beiden anderen Körpern war die Menge zur Analyse nicht ausreichend. Die Verbindung vom Schmp. 210—211° ist jedenfalls mit einem früher von Wiggers beschriebenen Quassiin identisch, welches die Formel $C_{32}H_{40}O_{10}$ besitzt. Verfasser hält die von ihm selbst untersuchten Präparate für Methylderivate des Wiggers'schen Quassiins: $C_{35}H_{46}O_{10} = C_{32}H_{40}O_{10}(CH_2)_3$, $C_{37}H_{50}O_{10} = C_{32}H_{40}O_{10}(CH_2)_5$, eine Beziehung, die auch im Steigen des Schmelzpunkts sich äussert. Aus *Lignum Quassiae Jamaicense* (*Picrasma excelsa*) wurden aus dem alkoholischen Extract zwei Substanzen vom Schmp. 204° und 209—212° isolirt, die

zum Unterschied als Picrasmine bezeichnet werden, dieselben stehen zu den beiden, oben beschriebenen Verbindungen, welche aus wässrigem Extract durch Fällung mit Gerbsäure gewonnen wurden, in folgender Beziehung: Schmp. 212—216°, $C_{29}H_{34}O_{10}$; Schmp. 204°, $C_{29}H_{34}O_{10}(CH_2)_6$; Schmp. 209—212°, $C_{29}H_{34}O_{10}(CH_2)_7$. — Durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Picrasmin (Schmp. 204°) wurde eine der Quassiinsäure analoge Picrasminsäure, $C_{33}H_{42}O_{10} \cdot 5H_2O$, erhalten. In Wasser ist sie schwer löslich, aus heissem Alkohol wird sie in Krystallen vom Schmp. 230—231° gewonnen. Dieselbe ist zweibasisch, wie das in gelben Prismen anschiessende Baryumsalz erwies. Eine mit dem Picrasmin ausgeführte Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab das Vorhandensein dreier Methylgruppen. Aus dem Holz von Quassia amara ist es dem Verfasser ferner gelungen, eine kleine Menge einer stickstoffhaltigen, krystallisirenden Substanz zu isoliren, die durch prachtvolle Fluorescenz ausgezeichnet ist und mit allen Alkaloidreagentien Fällungen giebt.

Freund.

Ueber das Damascenin, einen Bestandtheil der Samen von *Nigella damascena* L., von Alfred Schneider (*Pharm. Centralh.* XI, 1890, 173—175, 181—184). Die zerquetschten Samen wurden in der Kälte mit Benzin behandelt, und diesem das Alkaloid durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen. Auf Zusatz von Sodalösung fiel ein breiiger Niederschlag, welcher in Alkohol aufgenommen wurde. Der Verdunstungsrückstand schied beim Stehen in einer Kältemischung Krystalle des Alkaloids ab, welche durch Abpressen, Schmelzen und nochmaliges Abkühlen zur Erstarrung gereinigt wurden. Die Ausbeute betrug etwa 0.1 pCt. Der Körper schmilzt bei 27° und siedet bei 168°; die schwach gelblichen Krystalle fluoresciren und besitzen einen narkotischen Geruch. Das Damascenin ist in kaltem Wasser nicht, in kochendem Wasser wenig, in Alkohol, Chloroform, Benzol u. s. w. leicht löslich. Alle diese Lösungen zeigen starke Fluorescenz. Mit den gebräuchlichen Alkaloidreagentien giebt die Substanz ölige Fällungen, die später krystallinisch erstarren. Die Analysen des Damascenins deuten auf die Formel: $C_{10}H_{15}NO_3$. Von Salzen gelangte das Chlorid, Schmp. 121°, das Nitrat, Schmp. 98°, das Sulfat, Schmp. 168—170°, welche sämmtlich gut krystallisiren, zur Analyse. Das Damascenin hat, wie durch einen besonderen Versuch dargethan wurde, seinen Sitz in den Samenschalen. Freund.